

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-310545

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

C07C 43/23  
G03F 7/022  
G03F 7/038  
H01L 21/027

(21)Application number : 09-136066

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 09.05.1997

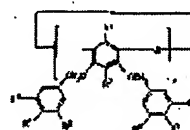
(72)Inventor : UEDA MITSURU

## (54) PHENOLIC DENDRIMER COMPOUND AND RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound useful for the production of a radiation-sensitive composition excellent in sensitivity and resolution.

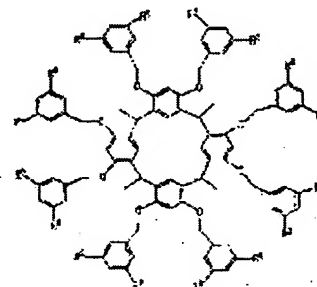
SOLUTION: This compound is expressed by formula I [R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8 are each H, OH, a halogen, an alkyl, etc.; X is a single bond or bivalent group expressed by formula II (R9 and R10 are each H, an alkyl or aryl); (n) is 3-8], e.g. a phenolic dendrimer compound expressed by formula III. The compound of formula I is obtained by reacting a methylhydroxybenzoate compound with allyl bromide in the presence of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and sodium iodide in an organic solvent, reducing the reaction product with a reducing agent, such as lithium aluminum hydride in a solvent, such as tetrahydrofuran, then, reacting the resulting product with carbon tetrabromide in the presence of triphenylphosphine in a solvent, such as tetrahydrofuran, finally, followed by reaction of the above reaction product with a cyclic phenolic compound in the presence of 18-crown-6-ether and potassium carbonate in a suitable solvent.



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310545

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 7 C 43/23

C 0 7 C 43/23

D

G 0 3 F 7/022

G 0 3 F 7/022

7/038

7/038

6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 25 頁)

(21) 出願番号

特願平9-136066

(22) 出願日

平成9年(1997)5月9日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 上田 充

山形県米沢市通町5-6-11-2

(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

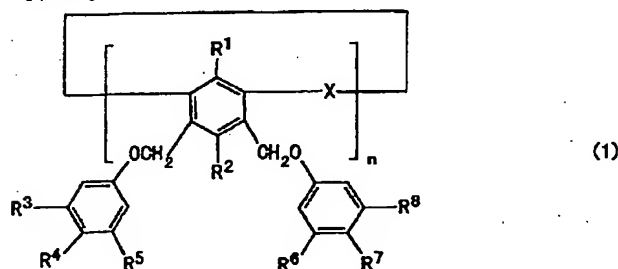
(54) 【発明の名称】 フェノール系 dendrimer 化合物およびそれを含む感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】 感度および解像度に優れた感放射線性組成物の創製に有用な新規な dendrimer 化合物および該化合物を利用する感放射線性組成物を提供する。

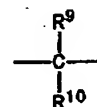
【解決手段】 一般式(1)で表されるフェノール系 dendrimer 化合物。

【化1】



【式中、R<sup>1</sup>~R<sup>9</sup>は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、こ

れらの基は置換基を有していてもよく、但しR<sup>3</sup>~R<sup>9</sup>の少なくとも1つは水酸基であり；Xは単結合または式：  
【化2】

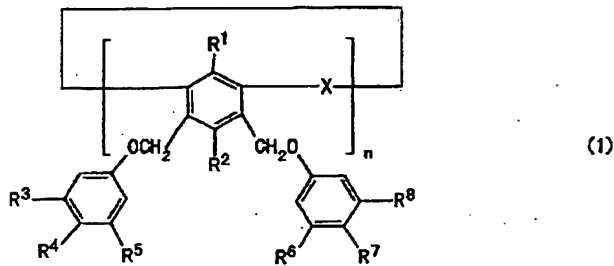


(ここで、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は同一または異なり、水素原子、アルキル基またはアリール基である。)で表される2価の基であり、nは3~8の整数である。] 該 dendrimer 化合物を含有する感放射線性組成物は、感度および解像度が著しく優れ、ホトレジストとして有用である。

## 【特許請求の範囲】

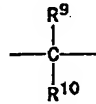
【請求項1】 下記一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマー化合物。

## 【化1】



【式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよく、但し $R^3 \sim R^8$ の少なくとも1つは水酸基であり；Xは単結合または式：

【化2】



(ここで、 $R^9$ および $R^{10}$ は同一または異なり、水素原子、アルキル基またはアリール基である。)で表される2価の基であり、nは3～8の整数である。]

【請求項2】 請求項1に記載の一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマー化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なフェノール系デンドリマー化合物および該化合物を使用する感放射線性組成物に関し、詳しく感度および解像度に優れた感放射線性組成物の創製に有用なフェノール系デンドリマー化合物およびそれを利用する感放射線性組成物に関する。

## 【0002】

【従来技術】 近来、半導体集積回路の高密度化に伴い、集積化すべき回路の最小パターン寸法も、ますます微細になり、これに伴い微細なレジストパターンを高精度で形成する技術が要求される。

【0003】 しかし、フォトリソグとして使用される従来公知の感放射線性組成物は、感度および解像度が不十分であり、レジストパターンの微細化の要求に応えることができない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、従

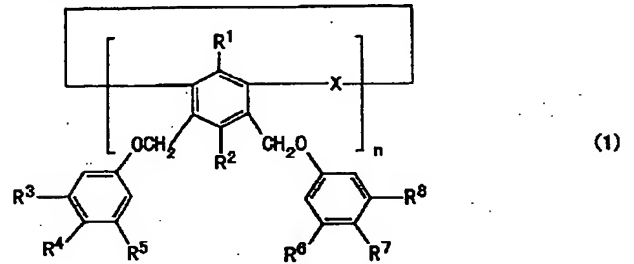
来技術の課題を解決し、感度および解像度に優れた感放射線性組成物の創製に有用な新規なデンドリマー化合物および該化合物を利用する感放射線性組成物を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、第一に、下記一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマー化合物。

## 【0006】

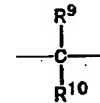
## 【化3】



【式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよく、但し $R^3 \sim R^8$ の少なくとも1つは水酸基であり；Xは単結合または式：

## 【0007】

## 【化4】



(ここで、 $R^9$ および $R^{10}$ は同一または異なり、水素原子、アルキル基またはアリール基である。)で表される2価の基であり、nは3～8の整数である。]

また、本発明は、第二に、前記一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマー化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物を提供する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

## フェノール系デンドリマー化合物

本発明により提供されるフェノール系デンドリマー化合物を表す一般式(1)中の $R^1 \sim R^8$ で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられ、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素原子数1～4のアルキル基が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフキル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基等が挙げら

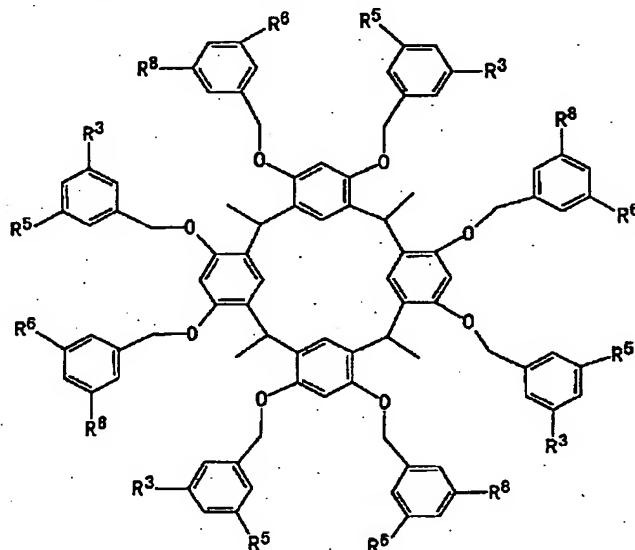
れ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の炭素原子数1~4のアルコキシ基が挙げられ、アルケニル基としてはビニル基、プロベニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素原子数2~4のアルケニル基が挙げられ、アルケニルオキシ基としては、アリロキシ基等の炭素原子数2~12のアルケニルオキシ基が挙げられ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ヒバロイル基等の炭素原子数1~5の脂肪族アシル基、およびベンゾイル基、トルオイル基等の芳香族アシル基が挙げられ、アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、

\*ニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基等の炭素原子数2~5のアルコキシカルボニル基が挙げられ、アルキロイルオキシ基としてはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ヒバロイルオキシ基等が挙げられ、アリーロイルオキシ基としてはベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【0009】また、一般式(1)におけるXを示す-C(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-の基において、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>で表されるアルキル基およびアリール基としては上でR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>について例示したものが挙げられる。

【0010】上記一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマー化合物のより具体的なものは、例えば、一般式(2)：

【化5】



(2)

【式中、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>8</sup>の各々は独立に前記R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>の定義と同一であり、但し一組のR<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>8</sup>の少なくとも一つは水酸基である。】で表されるものが挙げられる。一般式(2)において、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>8</sup>として特に好ましいものは、これらのうち8~16の基が水酸基であって残りの基が水素原子またはアルキル基である場合である。

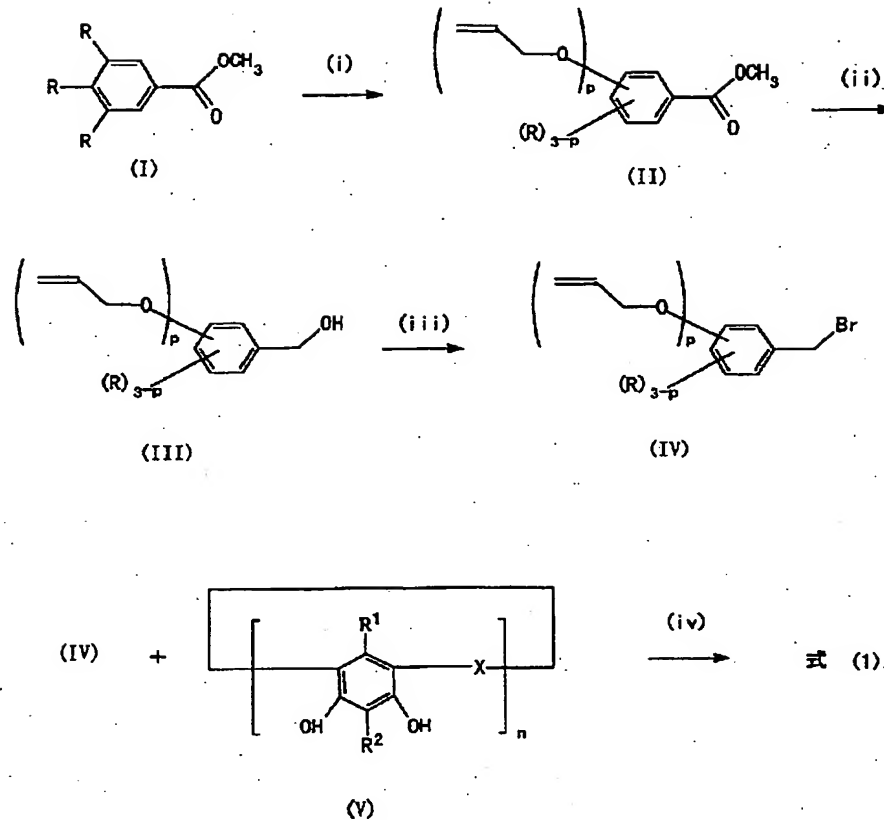
【0011】一般式(2)で表されるフェノール系デンドリマー化合物の具体例としては、一般式(2)において、すべてのR<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>8</sup>が水酸基である化合物、R<sup>3</sup>とR<sup>5</sup>の一方が水酸基であり、かつR<sup>6</sup>とR<sup>8</sup>の一方が水酸基であり、残りがメチル基またはイソプロピル基である化合物があげられる。これらは、後述の感放射線性組成物の成分として好ましい例でもある。

【0012】一般式(1)のフェノール系デンドリマー化合物は、例えば、次のようにして製造することができる。下記の合成経路に示すように、ヒドロキシ安息香酸

メチル化合物(I)にアリルブロミドをK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ヨウ化ナトリウムの存在下、有機溶媒、例えばアセトン中で反応させ、アリロキシ安息香酸メチル化合物(II)を得る(工程i)。次に、アリロキシ安息香酸メチル化合物(II)をテトラヒドロフラン等の溶媒中において水素化アルミニウムリチウム等の還元剤で還元し、アリロキシベンジルアルコール化合物(III)を得る(工程ii)。次に、該アリロキシベンジルアルコール化合物(III)と四臭化炭素とをトリフェニルホスフィンの存在下、テトラヒドロフラン等の溶媒中で反応させ、アリロキシベンジルブロミド化合物(IV)を得る(工程iii)。こうして得られたアリロキシベンジルブロミド化合物(IV)と環状フェノール化合物とを、18-クラウン-6-エーテル、炭酸カリウムの存在下、脱水アセトン等の適当な溶媒中で反応させ、一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマー化合物を得る。

【0013】

【化6】



〔上の式中、RはR<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>と同じ意味を有し、3個のRのうちp個が水酸基である。pは1~3の整数である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびnは前記の通りである。〕

#### 【0014】感放射線性組成物

本発明の感放射線性組成物は前記一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマーを含有することを特徴としている。その他の成分を含有することができ、成分の種類に応じてポジ型感放射線性組成物としてもネガ型感放射線性組成物としても調製することができる。

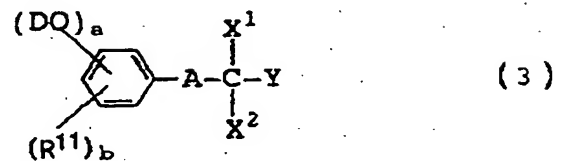
【0015】イ、ポジ型感放射線性組成物：ポジ型感放射線性組成物として調製する場合の代表的な組成物は、例えば、

(A) 前記一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマー化合物、および(B) 1, 2-ナフトキノンジアジド化合物を含有してなるポジ型感放射線性組成物(以下、「ポジ型組成物」という)である。

(B) 成分：(B)成分として用いられる1, 2-ナフトキノンジアジド化合物の好ましい例としては、下記式(3)

【0016】

【化7】



〔式(3)中、R<sup>11</sup>は炭素原子数1~3のアルキル基、シクロアルキル基、炭素原子数1~3のアルコキシル基またはアリール基であり、Dは1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する有機基であり、aは1~3の整数、bは0~4の整数、かつ1 ≤ a + b ≤ 5であり、Aは単結合、炭素原子数1~4のポリメチレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、下記式(4)

【0017】

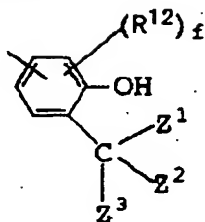
【化8】



で表わされる基、カルボニル基、エステル基、アミド基またはエーテル基であり、Yは水素原子、アルキル基またはアリール基であり、そしてX<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、同一または異なり、下記式(5)

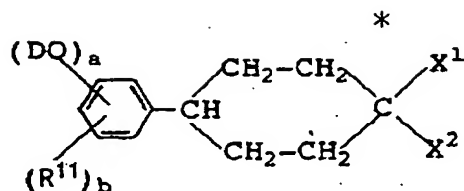
【0018】

【化9】



(5)

\* (式(5)中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>は、同一または異なり、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、R<sup>12</sup>はアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基であり、fは0～3の整数である)で表される基である]で表わされる化合物、および下記式(6)  
【0019】  
【化10】



(6)

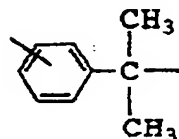
(式(6)中、R<sup>11</sup>、D、a、b、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>の定義は前記式(3)に同じである)で表わされる化合物が挙げられる。これらは、一種単独でも二種以上の組み合わせでも用いることができる。式(3)および式(6)中、R<sup>11</sup>は、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のアルコキシ基、シクロアルキル基またはアリール基である。

【0020】ここで、炭素原子数1～3のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等を挙げることができる。また、炭素原子数1～3のアルコキシ基としては、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等を挙げることができる。シクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。またアリール基としては、炭素原子数6～10のアリール基が好適であり、具体的にはフェニル基、トルイル基、ナフチル基等を挙げることができる。式(3)および式(6)中、Dは、1,2-ナフトキノンジアジド基を有する有機基である。

【0021】ここで1,2-ナフトキノンジアジド基を有する有機基としては、具体的には、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1,2-キノンジアジドスルホニル基を好ましいものとして挙げることができる。特に、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基が好ましい。式(3)中、Aは単結合、炭素原子数1～4のポリメチレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、下記式(4)：

【0022】

【化11】



(4)

で表わされる基、カルボニル基、エステル基、アミド基またはエーテル基である。ここで、ポリメチレン基としてはエチレン基が好ましく、シクロアルキレン基としては、シクロベンチレン基およびシクロヘキシレン基が好ましい。式(3)中、Yは、水素原子、アルキル基またはアリール基である。

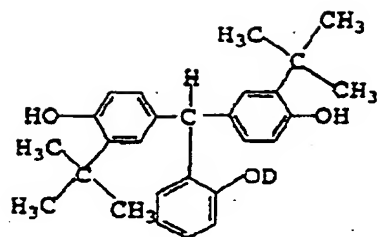
【0023】ここで、アルキル基としては炭素原子数1～4のアルキル基が好適であり、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。アリール基としては前記R<sup>11</sup>の場合と同様のものを挙げることができる。式(3)および式(6)中、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は式(5)で示される有機基である。式(5)中、R<sup>12</sup>は、アルキル基、アルコキシ基またはシクロアルキル基である。

【0024】ここで、アルキル基としては前記R<sup>11</sup>の場合と同様のものを挙げることができる。アルコキシ基としては、炭素原子数1～4のアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。またシクロアルキル基としては、前記R<sup>11</sup>の場合と同様のものを挙げることができる。式(5)中、Z<sup>1</sup>～Z<sup>3</sup>は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基である。

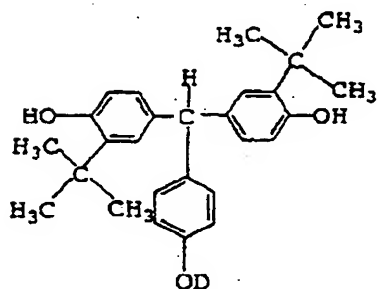
【0025】ここでアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基としては前記R<sup>11</sup>の場合と同様のものを挙げることができる。式(3)または式(6)で表わされる化合物の具体例としては、下記式(7-1)～(7-60)で表わされる化合物を挙げることができる。

[0026]

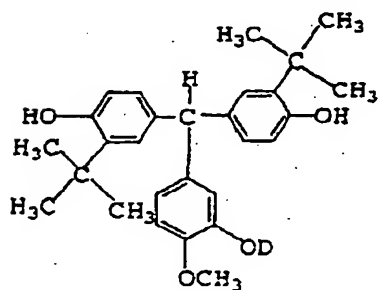
9



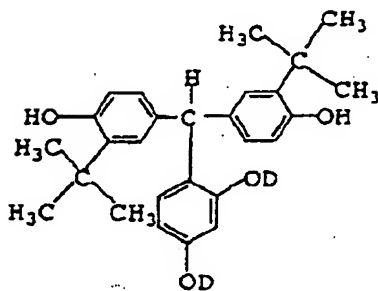
(7-1)



(7-3)



(7-5)



(7-7)

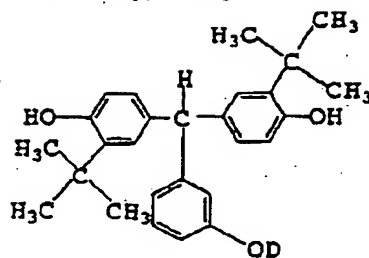
[0027]

(6)

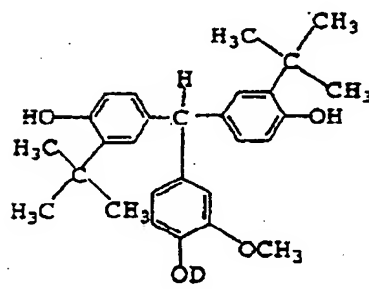
特開平10-310545

10

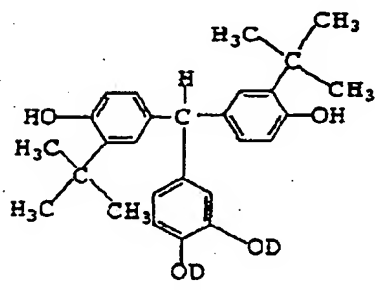
\* \* [化12]



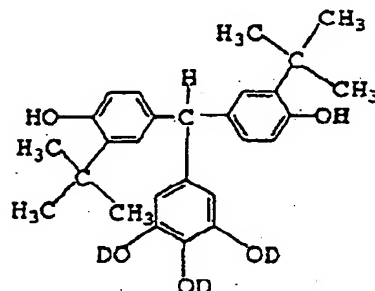
(7-2)



(7-4)



(7-6)



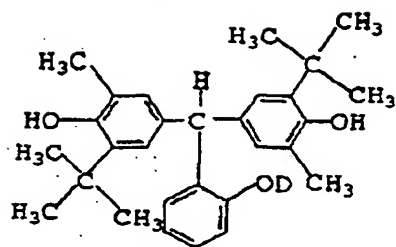
(7-8)

[化13]

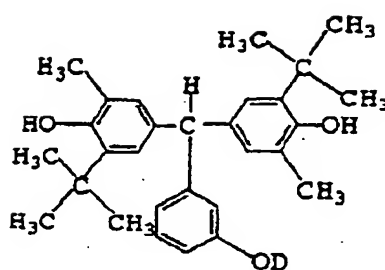


(7)

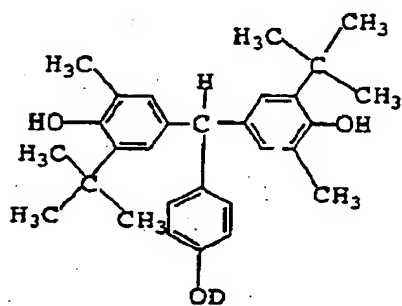
11



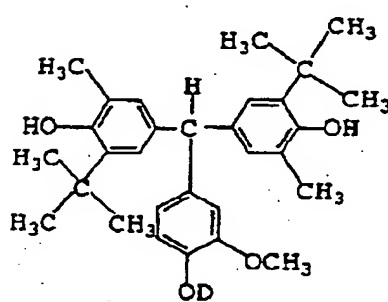
(7-9)



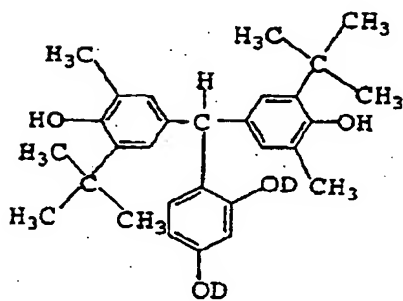
(7-10)



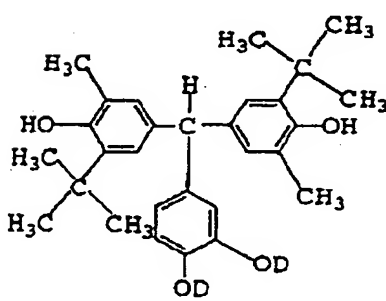
(7-11)



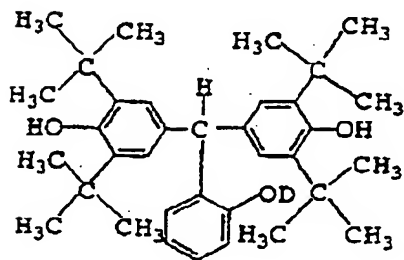
(7-12)



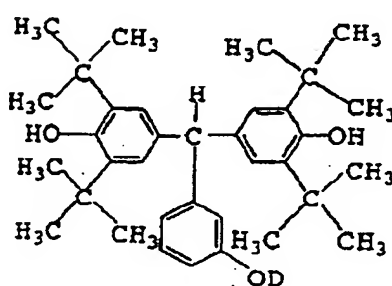
(7-13)



(7-14)



(7-15)

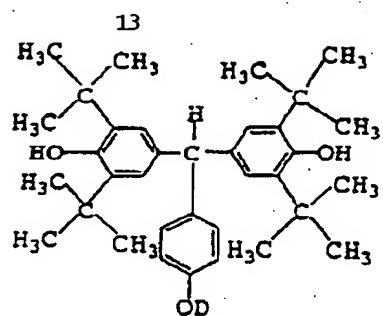


(7-16)

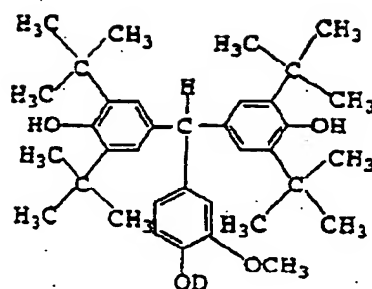
[0028]

[化14]

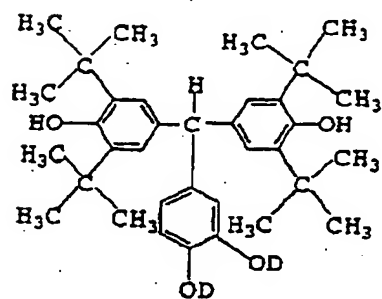
(8)



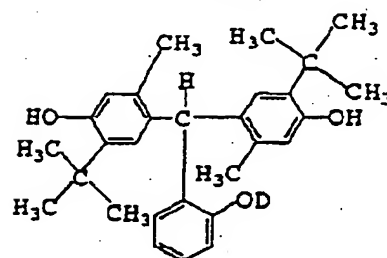
(7-17)



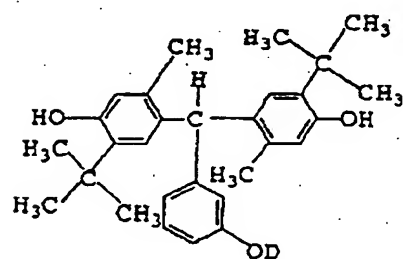
(7-18)



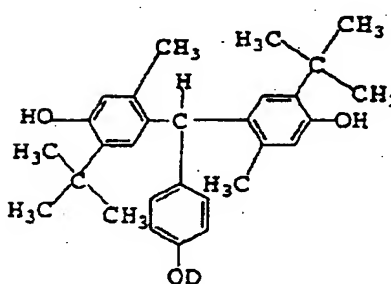
(7-19)



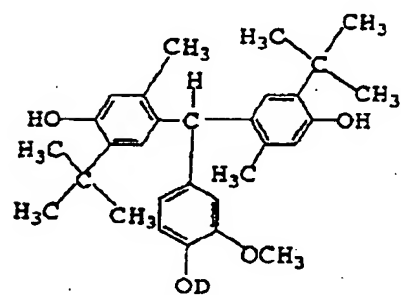
(7-20)



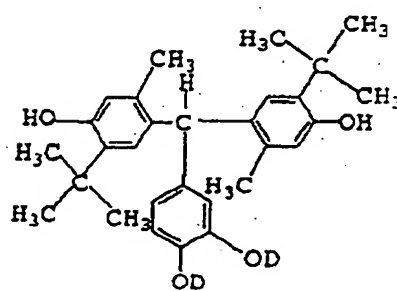
(7-21)



(7-22)



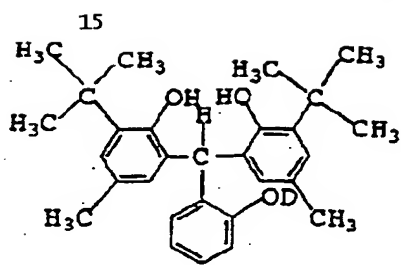
(7-23)



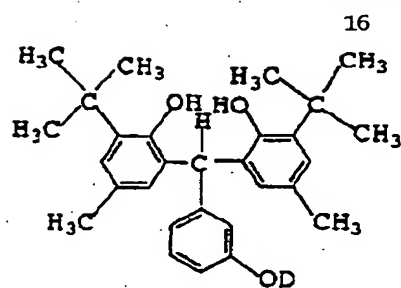
(7-24)

[0029]

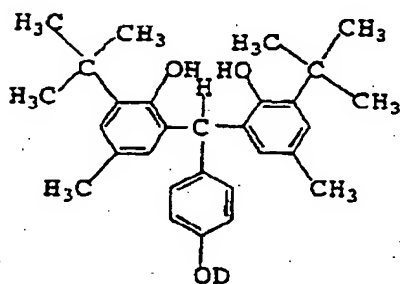
[化15]



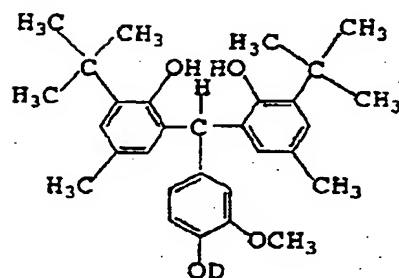
( 7 -25 )



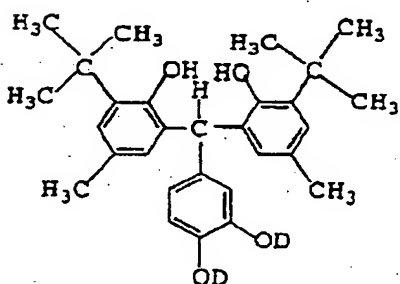
( 7 -26 )



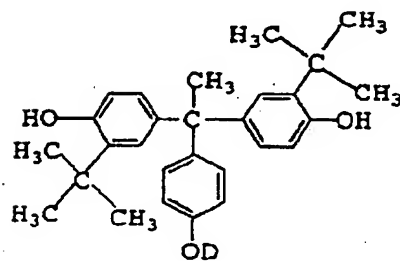
( 7 -27 )



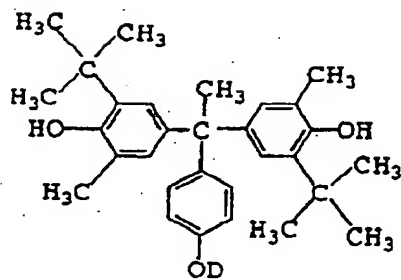
( 7 -28 )



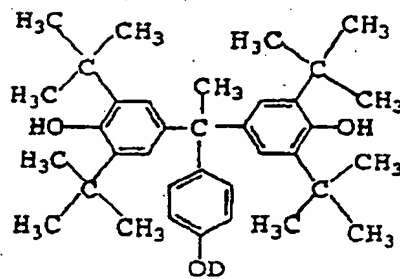
( 7 -29 )



( 7 -30 )

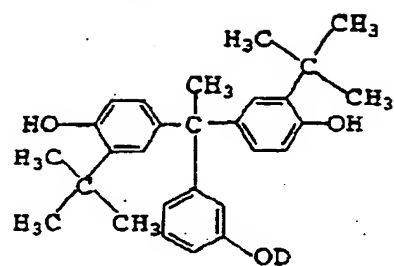


( 7 -31 )

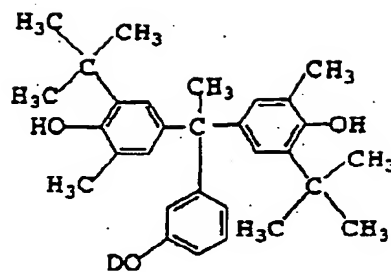


( 7 -32 )

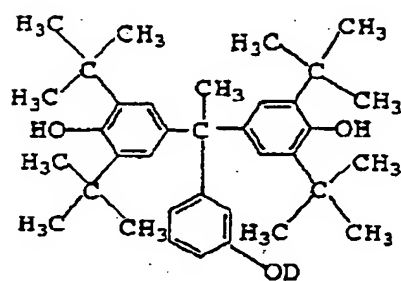
17



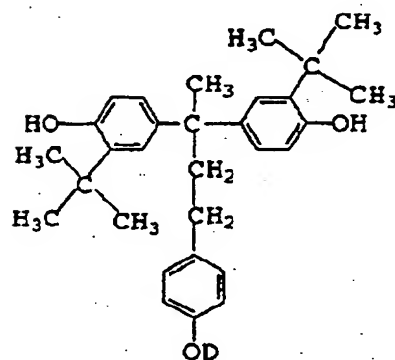
( 7 - 33 )



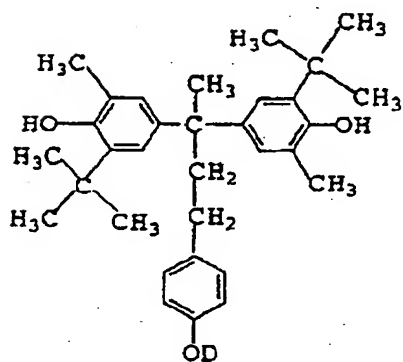
( 7 - 34 )



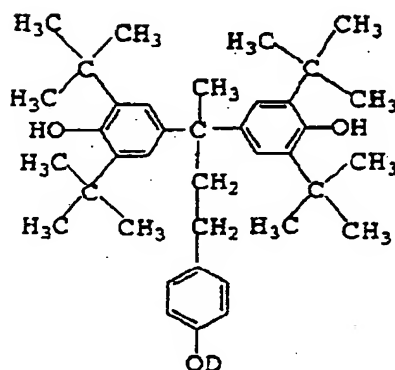
( 7 - 35 )



( 7 - 36 )



( 7 - 37 )

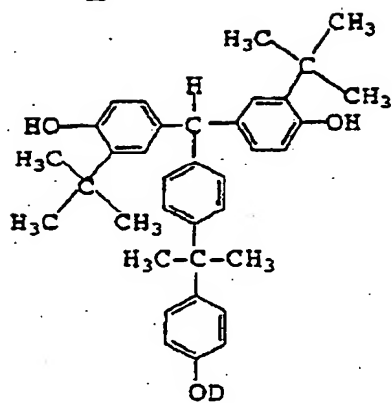


( 7 - 38 )

[0031]

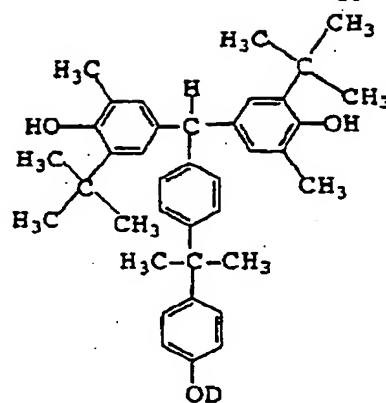
[化17]

19

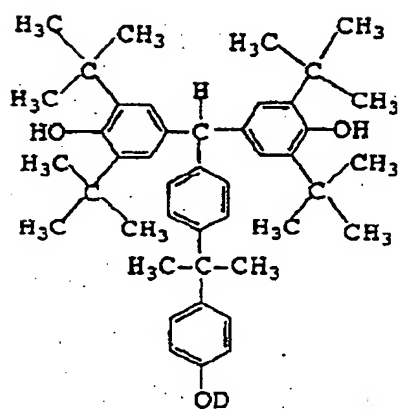


( 7 - 39 )

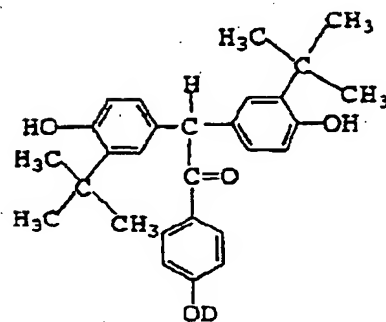
20



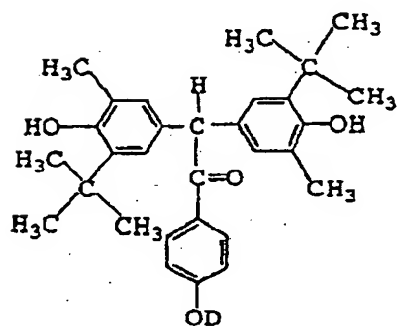
( 7 - 40 )



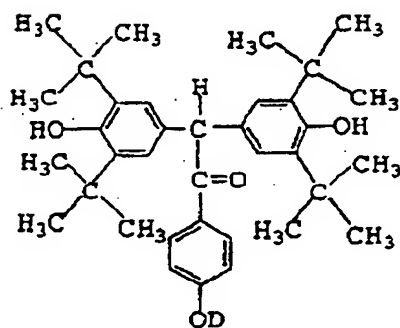
( 7 - 41 )



( 7 - 42 )



( 7 - 43 )

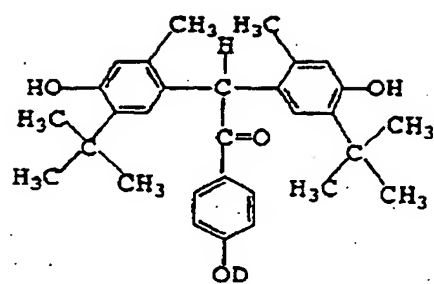


( 7 - 44 )

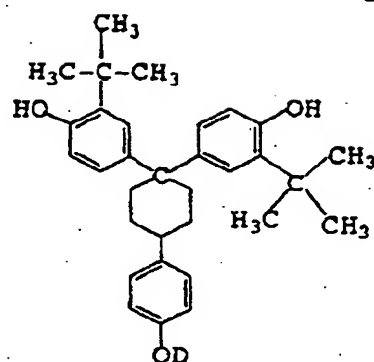
[0032]

[化18]

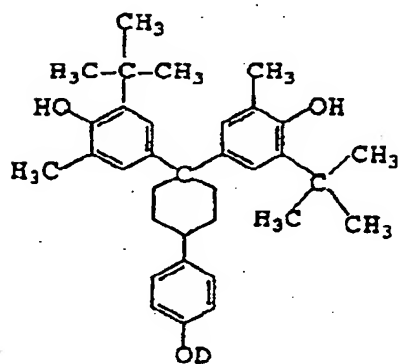
21



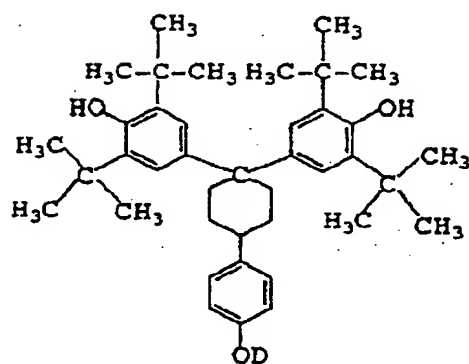
( 7 - 45 )



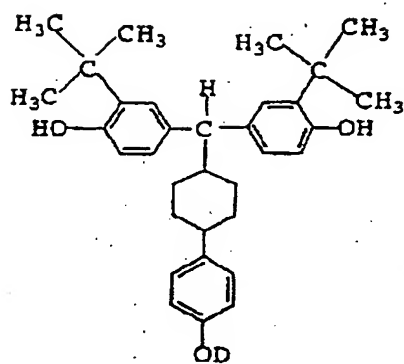
( 7 - 46 )



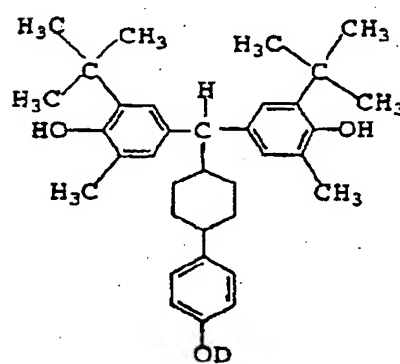
( 7 - 47 )



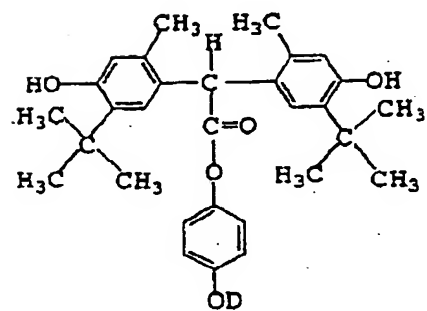
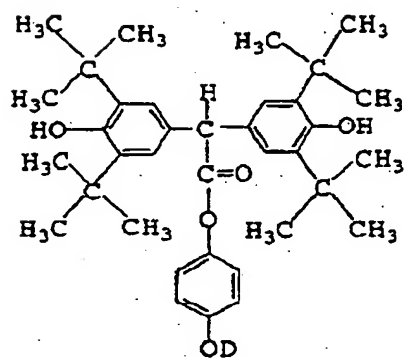
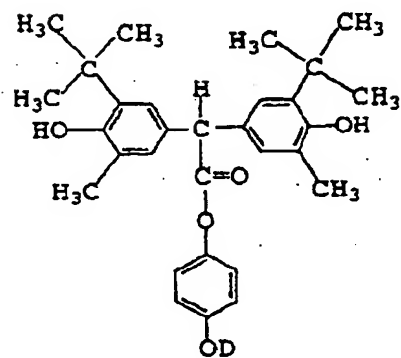
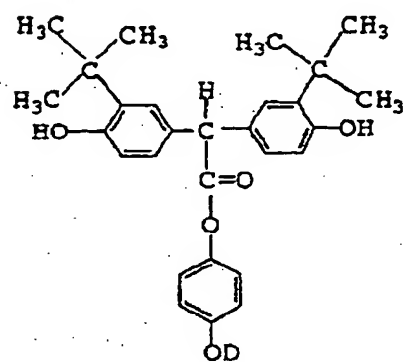
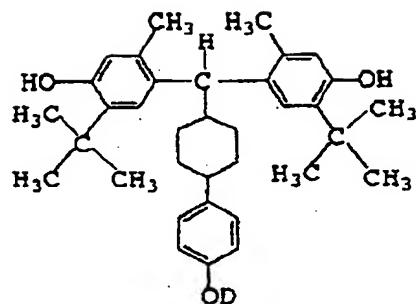
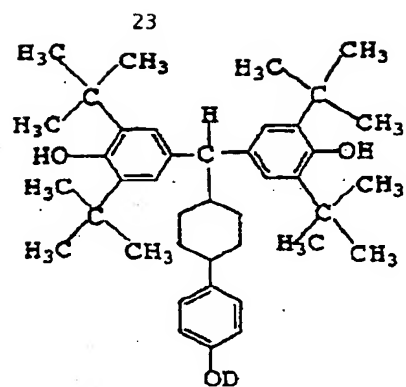
( 7 - 48 )

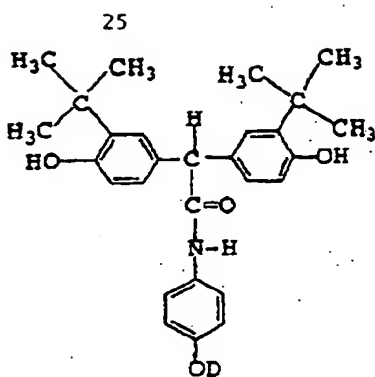


( 7 - 49 )

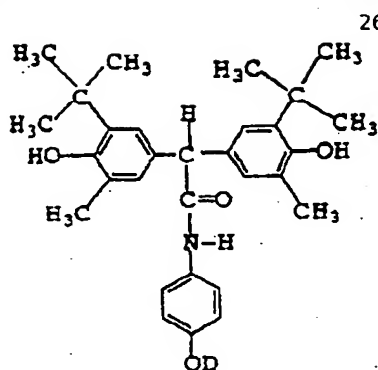


( 7 - 50 )

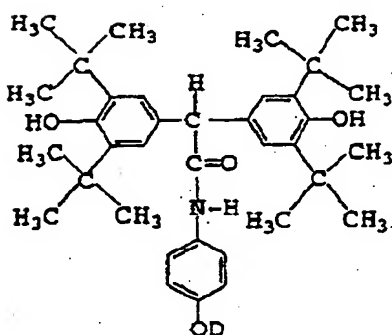




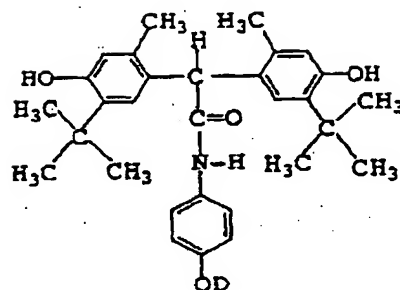
( 7 - 57 )



( 7 - 58 )



( 7 - 59 )

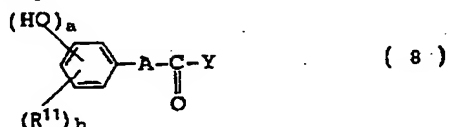


( 7 - 60 )

式(7-1)～(7-60)中、Dは前記定義と同じである。

【0035】(B)成分の製造：式(3)で表わされる化合物のDが水素原子である化合物の製造は、例えば下記式(8)

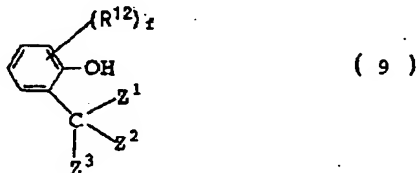
【化21】



【式(8)中、R<sup>11</sup>、a、b、AおよびYの定義は前記式(3)に関して定義の通りである】で表わされる化合物と、下記式(9)

【0036】

【化22】

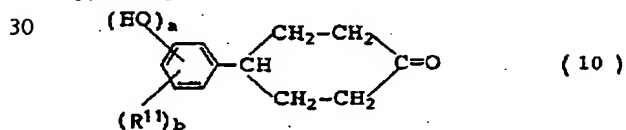


【式(9)中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、R<sup>12</sup>およびfの定義は前記式(5)のZ<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、R<sup>12</sup>およびfと同じ意味である】で表わされるフェノール性化合物とを塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒で反応させ

ることにより得られる。

【0037】また、式(6)で表わされる化合物のDが水素原子である化合物の製造は、例えば下記式(10)

【化23】



【式(10)中、R<sup>11</sup>、aおよびbの定義は前記式

(6)に関して定義の通りである】で表わされる化合物と、前記式(9)で表わされるフェノール性化合物とを塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒で反応させることにより得られる。

40

【0038】一般式(3)または一般式(6)の化合物は、例えば式(3)または式(6)においてDが水素原子である化合物と1,2-ナフトキノンジアジドスルホニルハライドとを、例えばトリエチルアミン等の塩基性触媒の存在下で反応させることにより得られる。

【0039】(B)成分の1,2-ナフトキノンジアジド化合物としては、上記の一般式(3)の化合物および一般式(6)の化合物が好ましいものであるが、これに他の1,2-ナフトキノンジアジド化合物を組み合わせ

50

用いてもよい。そのような他の1,2-ナフトキノンジ



アジド化合物としては、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ- $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)ベンゼン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、2-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,4,4-トリメチル-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシクロマン、4,6-ビス{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-メチル-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシクロマン等の1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが挙げられる。このような一般式(3)または一般式(6)の1,2-ナフトキノンジアジド化合物以外の1,2-ナフトキノンジアジド化合物を一般式(3)または一般式(6)の1,2-ナフトキノンジアジド化合物と組み合わせて使用する場合は、その配合量は(B)成分中において50重量%以下とすることが望ましい。

【0040】該ポジ型組成物においては、(B)成分の1,2-ナフトキノンジアジド化合物は(A)成分のフェノール系デンドリマー化合物100重量部当り、1~50重量部、特に3~30重量部の割合で使用することが好ましい。また、該ポジ型組成物中に占める1,2-ナフトキノンジアジドスルホン残基の総重量は、組成物の全固形分に対する割合として、好ましくは5~50重量%、特に好ましくは10~30重量%となるように調節される。

【0041】その他の成分：キノンジアジド化合物として(B)成分の1,2-ナフトキノンジアジド化合物以外のものを配合することができ、例えば、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステルが挙げられる。具体的には、例えば、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ- $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)ベンゼン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、2-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,4,4-トリメチル-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシクロマン、4,6-ビス{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-メチル-2-(2,4-ジヒドロキシフェニ

ル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシクロマン等の1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0042】該ポジ型組成物において、(B)成分以外の1,2-キノンジアジド化合物の配合量は、キノンジアジド化合物全体において、通常50重量%以下が好ましく、さらに30重量%以下が好ましい。

【0043】該ポジ型組成物には、必要に応じ、増感剤、界面活性剤等の各種配合剤を配合することができる。

【0044】前記増感剤は、レジストの感度を向上させるために配合されるものである。このような増感剤としては、例えば2H-ビリド-(3,2-b)-1,4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ビリド-(3,2-b)-(1,4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等を挙げることができる。これらの増感剤の配合量は、フェノール系デンドリマー化合物100重量部に対し、好ましくは50重量部以下である。

【0045】また、前記界面活性剤は、組成物の塗布性や現像性を改良するために配合されるものである。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、メガファックスF171、F172、F173(商品名、大日本インキ化学工業社製)、フロラードFC430、FC431(商品名、住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(商品名、旭硝子社製)、KP341(商品名、信越化学工業社製)、ポリフロ-No.75、No.95(商品名、共栄社油脂化学工業社製)等を挙げることができる。

【0046】これらの界面活性剤の配合量は、各種配合剤を除いた組成物の固形分100重量部当り、好ましくは界面活性剤の有効成分が2重量部以下である。さらに該ポジ型組成物には、レジストの放射線照射部の潜像を可視化させ、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするために、染料や顔料を配合することができ、また接着性を改善するために、接着助剤を配合することもできる。さらに必要に応じて保存安定剤、消泡剤等も配合することができる。

【0047】組成物の調製：該ポジ型組成物は、前述した(A)成分のフェノール系デンドリマー化合物および(B)成分の1,2-ナフトキノンジアジド化合物、並びに必要に応じて用いられる溶解促進剤等の他の成分を、

例えば固形分濃度が20～40重量%となるように溶剤に溶解し、孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって調製される。

【0048】前記溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。さらに、これらの溶剤にN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カブリン酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。これらの溶剤は、単独あるいは2種以上を組み合わせ使用される。

【0049】レジストとしての使用：溶液として調製された該ポジ型組成物は、これを回転塗布、流延塗布、ロール塗布等によって、例えばシリコンウエハーまたはアルミニウム等が被覆されたウエハー等の基板に塗布される。次いでこれをプレベークすることによりレジスト被膜を形成し、所望のレジストパターンを形成するようにレジスト被膜に放射線を照射（以下、「露光」という。）し、現像液で現像することによりパターンの形成が行われる。

【0050】この際用いられる放射線としては、g線、i線等の紫外線が好ましいが、エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を用いることもできる。また該ポジ型組成物は、レジスト被膜を形成し、プレベークおよび露光を行った後、70～140℃で加熱する操作

（以下、「露光後ベーク」という。）を行い、次いで現像することによって、本発明の効果をさらに向上させることもできる。

【0051】前記レジスト被膜に対し使用する現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、例えば1～10重量%の濃度に溶解してなるアルカリ性水溶液が使用される。

【0052】また、前記現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合は、一般的には、現像後、水で洗浄する。

【0053】ロ、ネガ型感放射線性組成物

ネガ型感放射線性組成物の代表的なものは、(a)前記一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマー化合物、(b)放射線酸発生剤、および(c)架橋剤を含有することを特徴とするネガ型感放射線性組成物（以下、「ネガ型組成物」という）である。

(b)成分：該ネガ型組成物で用いられる放射線酸発生剤（以下、酸発生剤という）は、放射線、例えば紫外線、電子線などが照射された時に酸を発生するものである。

【0054】該酸発生剤としては、例えばジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩、フェニルジアゾニウム塩などのオニウム化合物、イミドスルフォネート誘導体、トシラート化合物、ベンジル誘導体のカルボナート化合物、ならびにトリアジン誘導体のハロゲン化合物などが挙げられる。

【0055】該ジアリールヨードニウム塩は、一般式(11)：

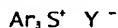


【式中、Arはアリール基であり、Yはアニオンを表す】で示されるものである。一般式(11)で示されるジアリールヨードニウム塩中のカチオン(Ar<sub>2</sub>I<sup>+</sup>)としては、例えばジフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウムおよびビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムなどが挙げられる。

【0056】また、前記アニオン(Y<sup>-</sup>)としては、例えばナフタレン-1-スルフォネート、ナフタレン-2-スルフォネート、2-tert-ブチルナフタレン-2-

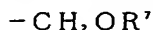
31

スルフォネートなどのナフタレン誘導体；アントラセン-1-スルフォネート、アントラセン-2-スルフォネート、9-ニトロアントラセン-1-スルフォネート、5, 6-ジクロロアントラセン-3-スルフォネート、9, 10-ジクロロアントラセン-2-スルフォネート、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルフォネート、9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルフォネート、ベンズ(a)アントラセン-4-スルフォネートなどのアントラセン誘導体；フェナンスレン-2-スルフォネート、ピレン-スルフォネート、トリフェニル



〔式中、ArおよびYは前記と同じ意味である〕で示されるものである。一般式(11)で示されるトリアリールスルフォニウム塩中のカチオン( $\text{Ar}_3\text{S}^+$ )としては、例えばトリフェニルスルフォニウム、メトキシフェニル-ジフェニルスルフォニウム、ビス(メトキシフェニル)-フェニルスルフォニウム、トリス(メトキシフェニル)-スルフォニウム、4-メチルフェニル-ジフェニルスルフォニウム、2, 4, 6-トリメチルフェニル-ジフェニルスルフォニウム、4-tert-ブチルフェニル-ジフェニルスルフォニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)-スルフォニウムなどが挙げられる。また、アニオン( $\text{Y}^-$ )の具体例は、前記ジアリールヨードニウム塩で例示したものと同様である。

〔0058〕前記イミドスルフォネート誘導体としては、例えばトリフルオロメチルスルフォニルオキシピクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-ジカルボキシイミド、スクシンイミドトリフルオロメチルスルフォネート、フタルイミドトリフルオロメチルスルフォネートなどが挙げられる。また、前記トシラート化合物として、例えばベンジルトシラート、ニトロベンジルトシラート、ジニトロベンジルトシラートなどのベンジルカチ



〔式中、R'は水素原子または炭素原子数が、通常、1~6、好ましくは1~4のアルキル基を表す〕で示される一価有機基を1分子中に好ましくは2以上有する化合物であり、好ましくは該一価有機基が窒素原子に結合する化合物、すなわちN-メチロール基および/またはN-アルコキシメチル基を含有する化合物である。一分子中に一般式(8)で表されるの有機基が2以上あるときは、それらの基のR'は同一でも異なってもよい。このネガ型組成物においては、一般式(5)で示される有機基が、酸発生剤に由来する酸の存在下、(a)成分の dendrimer 化合物が有する水酸基と反応し、架橋構造を形成し、組成物を不溶化する。

〔0062〕該架橋剤として、例えば式(14)：

32

＊レン-2-スルフォネート、クリセン-2-スルフォネート、アントラキノ-スルフォネートなどのその他の多環構造を有するアニオン；トリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンスルフォネートなどが挙げられ、これらの中では、アントラセン誘導体およびトリフルオロメタンスルフォネートが好ましい。

〔0057〕また、前記トリアリールスルフォニウム塩は、一般式(12)：



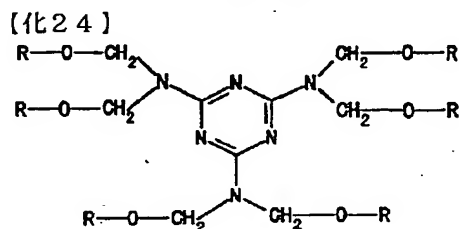
※オン誘導体が挙げられる。

〔0059〕さらに、前記ベンジル誘導体のカルボナート化合物としては、例えばベンジルカルボナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナートなどのベンジルカルボナート誘導体が挙げられる。そして、前記トリアジン誘導体のハロゲン化物としては、例えば2, 4, 6-(トリスクロロメチル)-s-トリアジンなどのトリクロロメチルトリアジン誘導体が挙げられる。

〔0060〕該酸発生剤の使用量は、(a)成分の dendrimer 化合物100重量部に対して、通常、0.5~20重量部でよく、好ましくは1~15重量部、特に好ましくは1~10重量部である。酸発生剤が少なすぎると、放射線照射による硬化が不十分となる場合があり、その結果、形成されるパターンが現像時に溶解してしまう場合がある。逆に、多すぎると、放射線未照射部でも架橋反応が進行し、その結果、形成されるパターンが現像できなくなる場合がある。

〔0061〕(c)成分：

(c)成分の架橋剤は、一般式(13)：

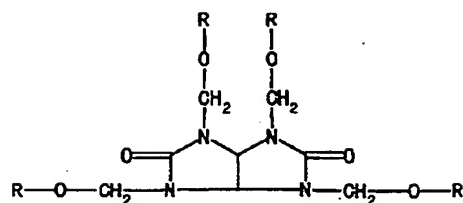


(14)

〔式中、Rは同一または異なり、アルキル基、例えば炭素原子数1~4のアルキル基である〕で示されるN,N,N',N',N'- (ヘキサアルコキシメチル)メラミンなどのアルコキシメチル化メラミン、および式(15)：

〔0063〕

〔化25〕



(15)

〔式中、Rは同一または異なり、式(14)と同じ意味である〕で示されるN,N,N,N-(テトラアルコキシメチル)グリコールウリルなどのアルコキシメチル化グリコ

ールウリルが挙げられる。  
【0064】また、該架橋剤は、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、チオ尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、グアニミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアニミン-ホルムアルデヒド樹脂およびグリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂、ならびにポリビニルフェノール類に一般式(8)で示される基を導入した化合物などでもよい。

【0065】さらに、(c)成分の架橋剤としては、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール、5,5'-[1-[1-[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-メチル]フェニル]エチリデン]ビス[2-ヒドロキシ1,3-ベンゼンジメタノール]、5-[1,1ジメチル-エチル]2-ヒドロキシ-1,3-ベンゼンジメタノール、2-ヒドロキシ-1,3,5-ベンゼントリメタノール、2,6-ジメトキシメチル-4-メチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-4-(1,1-ジメチルエチル)フェノール、3,3'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-5-メチル-ベンゼンジメタノール)、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチル-6-メトキシメチルフェノール)、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチル-6-メトキシメチルフェノール)、3,3',5,5'-テトラキス(ヒドロキシメチル)-1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビス(2-ヒドロキシエトキシフェノール)、3,3',5,5'-テトラメチロール-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニルプロパン)、3,3',5,5'-テトラメトキシメチル-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニルプロパン)、1,2,4,5-テトラメチロールベンゼン、1,2,4,5-テトラメトキシメチルベンゼン等を使用することもできる。これらの中では、アルコキシメチル化メラミンおよびアルコキシメチル化グリコールウリルが好ましく、中でもアルコキシメチル化メラミンが特に好ましい。また、放射線架橋性、耐熱性および耐溶剤性のバランスに優れた硬化物が得られる点から、アルコキシメチル化メラミン(I)とアルコキシメチル化グリコールウリル(II)とを混合して用いることも特に好ましく、この場合、重量比〔(I)/(II)〕で5/95~95/

5、より好ましくは10/90~90/10で混合されたものである。

【0066】架橋剤(c)の使用割合は、フェノール系デンドリマー化合物(a)100重量部に対して、通常、3~50重量部でよく、好ましくは5~50重量部、特に好ましくは10~40重量部である。架橋剤が少なすぎると、組成物から得られる硬化物の架橋密度が十分でなくなり、その結果、形成されるパターンが膨潤し、解像度が低下したり、耐溶剤性および耐熱性に劣るものとなる場合がある。逆に、多すぎると、放射線の未照射部分においても架橋反応が進行し、形成されるパターン性状が悪化する場合がある。

【0067】その他の成分：該ネガ型組成物は、上記(a)~(c)成分のほかに、必要に応じて界面活性剤、密着助剤などの添加剤を含有してもよい。界面活性剤を添加することにより、得られる組成物が塗布しやすくなり、得られる膜の平坦度も向上する。該界面活性剤としては、例えばBM-1000(BM Chemie社製)、メガファックスF142D、同F172、同F173および同F183〔大日本インキ化学工業(株)製〕、フロラードFC-135、同FC-170C、フロラードFC-430および同FC-431〔住友スリーエム(株)製〕、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141および同S-145〔旭硝子(株)製〕、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57およびDC-190〔東レシリコン(株)製〕などのフッ素系界面活性剤が挙げられる。該界面活性剤の使用割合は、(a)成分100重量部に対して、通常、5重量部以下でよく、好ましくは0.01~2重量部である。

【0068】また、接着助剤を添加することにより、得られる組成物の接着性が向上する。該接着助剤としては、好ましくは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアナート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシラン化合物(官能性シランカップリング剤)が挙げられる。

【0069】該官能性シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシ

クロヘキシル) エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。該接着助剤の使用割合は、(a) 成分100重量部に対して、通常、20重量部以下でよく、好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは1~10重量部である。

【0070】組成物の調製：該ネガ型組成物は、上記の(a)~(c)成分および必要に応じてその他の添加剤を均一に混合することにより、通常有機溶剤に溶解して用いられる。該有機溶剤としては、(a)~(c)成分と反応せず、かつ相互に溶解するものであれば特に制限はなく、好ましくはグリコールエーテル類、アルキレングリコール類、アルキルエーテルアセテート類、エステル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類である。

【0071】該ネガ型組成物は、通常、使用前にろ過される。ろ過の手段としては、例えば孔径1.0~0.2μmのミリポアフィルターなどが挙げられる。

【0072】該ネガ型組成物は、アルカリ可溶性のものであり、例えば以下のようにして、ネガ型感光性樹脂組成物として用いることができる。

(1) 調製した組成物溶液を、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法などにより基板表面に塗布する。その後、該塗布された基板をブリークして有機溶剤を除去し、組成物の塗膜を基板の上に形成する。ブリークの温度は、組成物の成分、使用割合、有機溶剤の種類などにより適宜決められればよく、通常、60~110℃、好ましくは、70~100℃である。また、ブリークの時間は、通常、30秒~15分程度でよい。

(2) 所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する。該放射線の照射された部分が、架橋硬化され、後のアルカリ性水溶液に溶出しなくなる。放射線のエネルギー量、すなわち放射線の種類は、所望の解像度、酸発生剤の感応波長などに応じて適宜決められればよく、通常、g線(波長436nm)、h線(405nm)、i線(波長365nm)などの紫外線、KrFエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線を用いることができ、好ましくはg線またはi線が用いられる。放射線照射後に、ポストエクスポージャーベーク処理(以下、「PEB処理」という)を行う。PEB処理の条件は、通常、50~180℃の温度で、時間は、通常、0.1~10分間程度でよい。

(3) 上記でPEB処理された基板を現像液を用いて現像処理し、放射線の未照射部分を除去する。こうして、薄膜のパターニングが行われる。現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法などが挙げられる。また、現像液としては、アルカリ性水溶液、アルカリ性水溶液と水溶性有機溶媒および/または界面活性剤との\*

\* 混合液、および該ネガ型組成物が溶解する有機溶剤が挙げられ、好ましくはアルカリ性水溶液と界面活性剤との混合液である。

【0073】アルカリ性水溶液の調製に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナンが挙げられ、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。また、水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトンなどが挙げられる。

【0074】(4) 現像処理した基板を、流水でリンス処理し、圧縮空気、圧縮窒素を用いて風乾する。さらに、薄膜の透明性を向上するためなどの理由で、必要に応じて例えば紫外線などの放射線を該薄膜の表面に照射した後、ホットプレート、オープンなどの加熱装置を用いてポストベークを行う。ポストベークの条件は、通常、150~250℃の温度で、時間は3分~1時間でよい。こうして、硬化膜が基板の上に形成される。

【0075】こうして得られる硬化膜の比誘電率は、3以下、好ましくは2.9以下である。また、該硬化膜は、高解像度、絶縁性、平坦度、耐熱性、透明度、硬度などの物性に優れる。したがって、電子部品の保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜などに有用であり、特に、液晶表示素子、集積回路素子および固体撮像素子の層間絶縁膜に有用である。

【0076】

【実施例】

#### 実施例1

(フェノール系 dendrimer 化合物の合成)

1) カリックス[4] レゾルシンアレンの合成

冷却管及び滴下漏斗を装着した 100ml ナス型フラスコにレゾルシノール5g(45.4mmol)、アセトアルデヒド1.72ml(45.4mmol)、蒸留水 30ml を加え、濃塩酸5mlをゆっくり滴下させた。滴下終了後、70℃で4時間環流させた。反応終了後、500mlの蒸留水で一晩水洗し、濾過後エタノールで再結晶することにより黄色の固体6.18gを得た。下記の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの測定から下記式(16)で表されるカリックス[4] レゾルシンアレンであることを確認した。収率86%

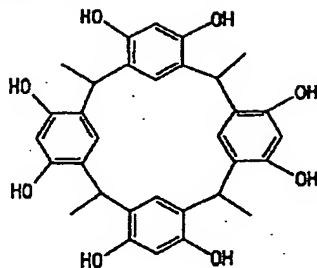
<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)

δ 6.16, 6.78(s, 8H, 芳香族性のH)

δ 8.56(s, 8H, 芳香族性のOH)

【0077】

【化26】



(16)

【0078】(2) 3,5-ジアリロキシベンジルブロミドの合成

冷却管を装着した 500ml ナス型フラスコに3,5-ジヒドロキシ安息香酸10.8g(70mmol)、メタノール90ml、硫酸1.3mlを加え、75℃で8時間環流させた。反応終了後、溶媒を濃縮しジエチルエーテルに溶解させ、水洗した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後に溶媒を濃縮し、白色の固体として、3,5-ジヒドロキシ安息香酸メチルを得た。収率95%

次に、冷却管を装着した500ml三口フラスコに3,5-ジヒドロキシ安息香酸メチル7g(41.7mmol)、3-ブロモプロペン10.8ml(125mmol)、炭酸カリウム17.3g(125mmol)、ヨウ化ナトリウム 0.18g(1.25mmol)、アセトン150mlを加え、窒素気流下中、55℃で24時間環流させた。反応終了後、塩を濾過し、溶媒を濃縮した後、ジエチルエーテルに溶解させ、飽和食塩水、飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後に溶媒を濃縮し、黄色みがかった白色固体として3,5-ジアリロキシ安息香酸メチル9.31g(収率90%)を得た。次に、冷却管及び滴下漏斗を装着した500ml三口フラスコに水素化アルミニウムリチウム1.53g(40.3mmol) \*

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)

【0081】(3)アリロキシデンドリマー化合物の合成  
冷却管を装着した100ml三口フラスコに上で合成した式(16)で表されるカリックス[4]レゾルシンアレン 0.45g(0.831mmol)、上記で合成した式(17)で表される3,5-ジアリロキシベンジルブロミド 2.07ml(7.31mmol)、18-クラウン-6-エーテル0.19g(0.731mmol)、炭酸カリウム1.26g(9.14mmol)、蒸留したアセトン20mlを加え、窒素気流下において48時間環流させた。反応終了後、塩を濾過し

δ 4.45-4.48(q, 4H, 脂肪族性の-CH-)

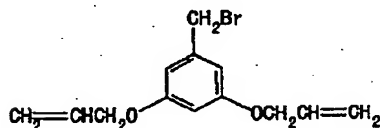
δ 1.29-1.32(d, 12H, 脂肪族性の-CH<sub>3</sub>)

\* 1)、蒸留したテトラヒドロフランを加え攪拌した。滴下漏斗にテトラヒドロフランで希釈した前記3,5-ジアリロキシ安息香酸メチル5g(20.2mmol)を入れ、ゆっくり滴下した。滴下終了後、窒素気流下中、70℃で5時間環流させ、その後に室温で一晩攪拌した。反応終了後、蒸留水9mlをゆっくり加え、塩を濾過した。溶媒を濃縮した後、ジエチルエーテルに溶解させ炭酸ナトリウム水溶液、食塩水で洗った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後に溶媒を濃縮し、無色透明の液体として3,5-ジアリロキシベンジルアルコール3.25g(収率73%)を得た。

【0079】次に、200ml 三口フラスコに上で得られた3,5-ジアリロキシベンジルアルコール2.79g(12.7mmol)、四臭化炭素 5.89g(17.8mmol)、テトラヒドロフラン100mlを入れ、攪拌し、トリフェニルホスフィン 4.66g(17.8mmol)を5分毎、5回に分けて加え室温で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を濾過し溶媒を濃縮した。精製はカラムクロマトグラフィー(展開溶媒=ジクロロメタン:n-ヘキサン=2:3)により行い、黄色の液体として、式(17)で表される3,5-ジアリロキシベンジルブロミド 2.15g(収率60%)を得た。

【0080】

【化27】



(17)

該化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定結果は次のとおりである。

δ 4.60(s, 2H, -CH<sub>2</sub>Br)

δ 4.53-4.55(d, 4H, -OCH<sub>2</sub>-C)

δ 5.24-5.43(dd, 4H, -C=CH<sub>2</sub>)

δ 5.96-6.08(m, 2H, -CH=C)

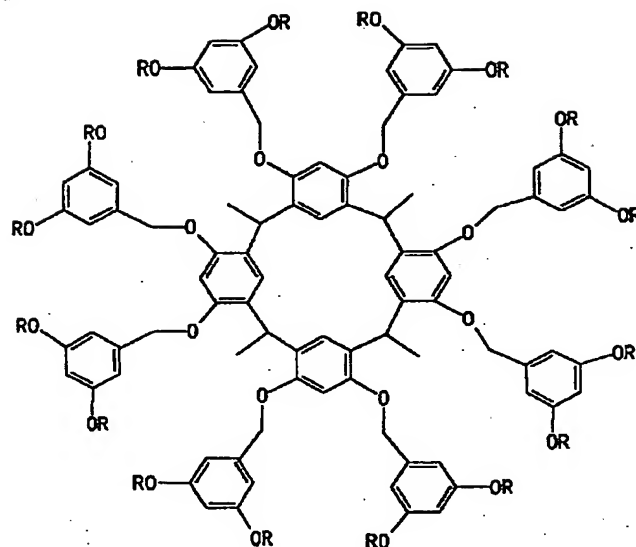
δ 6.49-6.50(t, 1H, 芳香族性のH)

δ 6.63-6.64(d, 2H, 芳香族性のH)

40 溶媒を濃縮した。これをジエチルエーテルに溶解させ飽和食塩水、炭酸ナトリウム水溶液で洗った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した後にろ液を濃縮し黄色の液体として、下記式(18)で表されるアリロキシデンドリマー化合物1.76g(収率98%)を得た。

【0082】

【化28】



[式中、Rはアリル基を示す。]

\*は次のとおりであった。

【0083】該化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定結果 \*

<sup>1</sup> H-NMR(DMSO-d <sub>6</sub> )	δ 1.41-1.44(d, 12H, -CH <sub>3</sub> )
	δ 4.66-4.68(q, 4H, -CH-)
	δ 5.19-5.35(dd, 4H, -C=CH <sub>2</sub> )
	δ 5.98-6.13(m, 2H, -CH=C)
	δ 6.13-6.79(m, 32H, 芳香族性のH)

(4)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロライドの合成冷却管を装着した 50ml 二口フラスコに、塩化パラジウム(II)0.052g(0.293mmol)、塩化リチウム0.028g(0.659mmol)、トリフェニルホスフィン0.173g(0.659mmol)を入れ、窒素置換した後、メタノール6mlを加え、50℃で 5時間反応させた。反応終了後、ガラスフィルターで濾過し、メタノール、ジエチルエーテルで数回洗い、黄色の固体としてビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロライドを得た(収率90%)。

【0084】(5)フェノール系デンドリマー化合物の合成

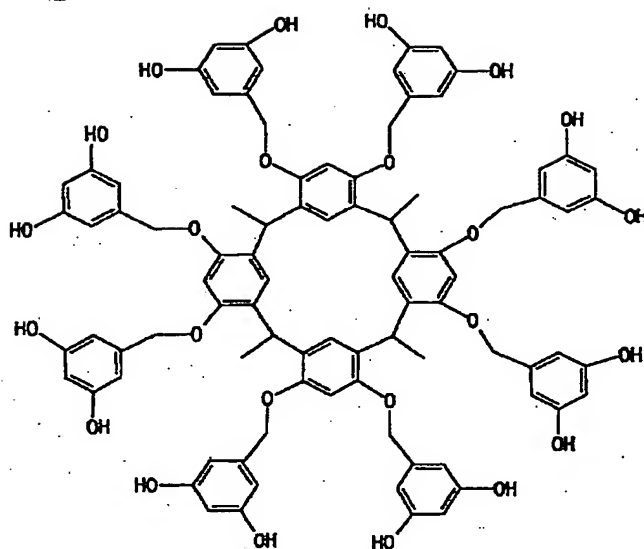
冷却管を装着した100ml 二口フラスコに、上の(4)で得たビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロライド0.146g(0.208mmol)、ギ酸アンモニウム2.61g(41.5mmol)を加え、アルゴンで置換した後、予めナトリウムで脱水した1,4-ジオキサン20mlに溶解させた上の(3)で得

られたアリロキシデンドリマー化合物1.40g(0.648mmol)を加え、110℃で24 時間環流させた。反応終了後、反応溶液を10wt%の水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、ジエチルエーテルで抽出を行った。水層に濃塩酸をpH3程度になるまで滴下し、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後ろ液を濃縮し、茶色のタール上液体を得た。また、それをメタノールに溶解させ、蒸留水の沈殿させることにより茶色の固体を得た。これをアセトン、蒸留水の混合溶媒から再結晶を行うことにより白色固体として、下記式(19)で表されるフェノール系デンドリマー化合物(以下、フェノール系デンドリマー化合物(a)という)0.76g(収率77.1%)を得た。

【0085】

【化29】





(19)

【0086】得られたフェノール系デンドリマー化合物 \* られた。

(a)について各種の測定を行ったところ、次の結果が得 \*

(a) $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )	$\delta$ 1.38-1.40(d, 12H, 脂肪族性の $-\text{CH}_3$ )
	$\delta$ 4.59-4.61(q, 4H, 脂肪族性の $-\text{CH}_2-$ )
	$\delta$ 5.91-7.15(m, 32H, 芳香族性のH)
	$\delta$ 9.14(s, 16H, 芳香族性のOH)

得られたスペクトルのチャートを図1に示す。

(b)UVスペクトル測定

フェノール系デンドリマー化合物(a)を酢酸エチルに溶解し、溶液を流延し乾燥してフィルムを作製し、UVスペクトル測定を行い、その結果を図2に示した。これより、216nm、286nmにそれぞれ $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収が見られた。また、250nm付近、300nmより長波長側では、吸収を持たないために、i線(365nm)による露光が可能であることがわかった。

【0087】(c)熱重量分析

熱重量分析法(TG/DTA)により、窒素中におけるフェノール系デンドリマー化合物(a)の熱的特性の測定を行った。結果を図3に実線で示す。図3からわかるように、該化合物の10%重量減少温度は332°Cであった。高い熱安定性を有することがわかった。

(d)示差走査熱測定

該化合物を示差走査熱測定(DSC)に供したところ、図3に波線で示す結果が得られた。これから、132°Cにガラス転移温度を有することがわかったが、融点は観測されなかった。そのため、該化合物はアモルファスな物質であることがわかった。

【0088】実施例2

(ポジ型感光放射線性組成物)フェノール系デンドリマー化合物(a)40重量部と、2,3,4-トリス(1-オキソ-2-ジアゾナフトキノ-4-スルホニルオキシ)ベンゾフェノン(D4SB)30重量部を、ジエチレングリコールジメチルエーテル30重量部に溶解し、均

一溶液とした後、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、ポジ型組成物の溶液を得た。

【0089】得られた組成物溶液をシリコンウエハー上に毎秒1000回転のスピンナーを用いて塗布した後、ホットプレート上で80°Cにて10分間ブリークして厚さ1.2 $\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成し、レクチルを介して波長365nm(i線)、100mJ/cm<sup>2</sup>の放射線を照射した。その後、120°Cで5分間PEB処理を施した後、0.5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAHq)に2分間浸漬して現像し、次いで水でリンスし、乾燥した。得られたレジスト膜の解像度、残膜率、およびパターン形状についての評価を行った。結果は次の通りであった。

- ・解像度：5 $\mu\text{m}$
- ・パターン形状：良好
- ・残膜率：95%

40 【0090】実施例3

(ネガ型感光放射線性組成物)フェノール系デンドリマー化合物(a)1.4g、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール(MBHP)0.4g、およびジフェニルヨードニウム9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート(DIAS)0.2gを2-プロパノール7mlに溶解し、0.2 $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ネガ型組成物を調製した。

【0091】得られた組成物をシリコンウエハーの表面にスピンコートし、ホットプレート上で80°Cで5分間ブリークし、厚さ1mmのレジスト膜を形成した。該



レジスト膜を波長365nmのi線、100mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。その後、120℃で5分間ポストベークを行った。次いで、0.1%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像後、純水で30秒間リンスを行ったところ、ネガ型のレジストパターンが得られた。該レジスト膜の解像度、残膜率およびパターン形状についての評価を行った。結果は次の通りであった。

- ・解像度：3μm
- ・パターン形状：良好
- ・残膜率：96%

#### 【0092】実施例4

実施例3で用いたレジスト成分の架橋剤と放射線酸発生剤の組成、濃度および溶媒の種類を変え、MBHP0.44g、DIAS0.16gをジグライム5mlに溶解し、80℃で10分間プレベーク後、同様にi線を50mJ/cm<sup>2</sup>照射し、130℃で3分間ポストベークを行った。実施例1と同様にして現像したところ、1μmのラインアンドスペースパターンを形成できる解像力が得られた。

#### 【0093】実施例5

実施例4で用いた架橋剤をヘキサメトキシメチルメラミン(HMMM)に代え、放射線酸発生剤をトリフルオロメチルスルフェニルオキシビスクロ[2,2,1]ヘプ\*

\*ト-5-エン-ジカルボキシイミド(TSBD)と増感剤2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン(EDMA)の組み合わせに代え、フェノール系 dendrimer 化合物(1)/HMMM/TSBD/EDMA=80/10/5/5(重量比)の組成を有するレジスト組成物の30%ジグライム溶液を調製した。実施例4と同様にパターンニングの操作、後処理を行い、50mJ/cm<sup>2</sup>の照射エネルギーで1μmのラインアンドスペースパターンを形成できる解像力が得られた。

#### 10 【0094】

【発明の効果】本発明の感放射線性組成物は従来のものに比べて感度および解像度が著しく優れており、半導体集積回路の一層の高集積化に伴って高まっているレジストパターンの微細化の要求に応えるものである。

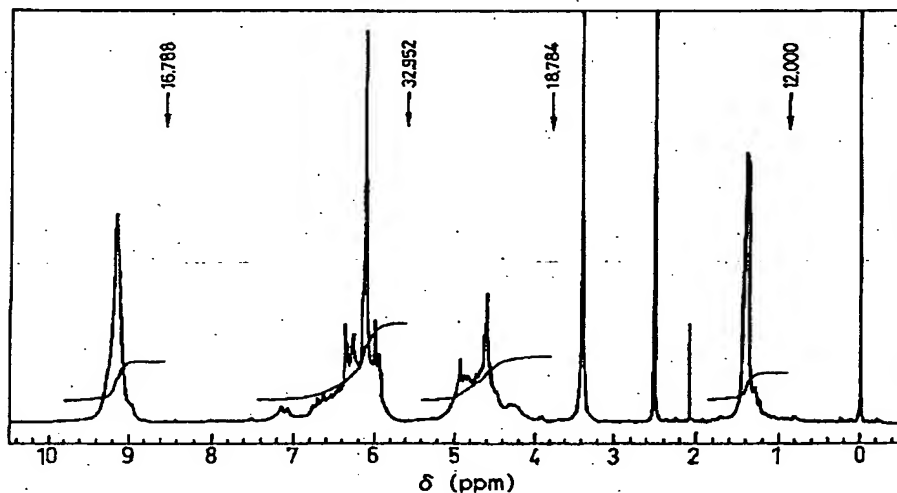
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたフェノール系 dendrimer 化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

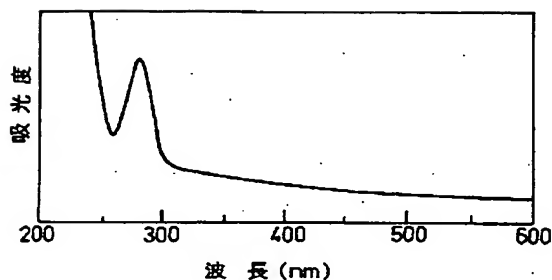
【図2】実施例1で得られたフェノール系 dendrimer 化合物のUVスペクトルを示す。

20 【図3】実施例1で得られたフェノール系 dendrimer 化合物の熱重量分析法で得られた熱低特性の測定結果を示す曲線(実線)および示差走査熱測定法で得られた残さ重量(%)を示す曲線(破線)を示すグラフである。

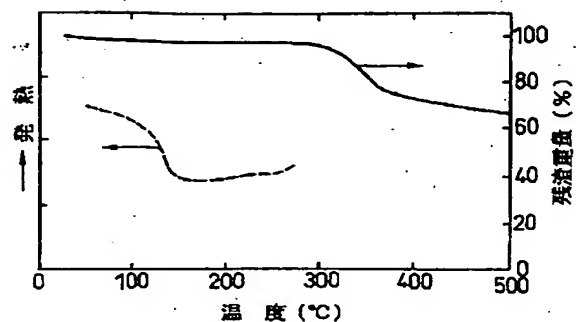
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成9年11月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

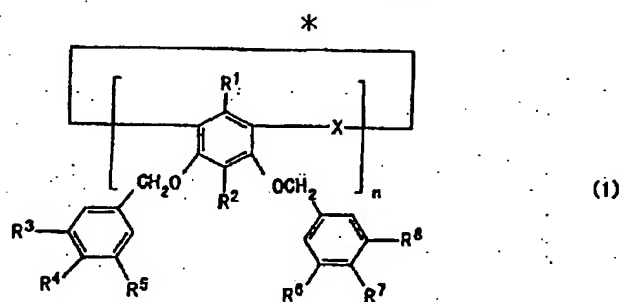
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

\* 【補正内容】

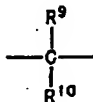
【請求項1】 下記一般式(1)で表されるフェノール系デンドリマー化合物。

【化1】



【式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよく、但し  $R^3 \sim R^8$  の少なくとも1つは水酸基であり；Xは単結合または式：

【化2】



(ここで、 $R^9$  および  $R^{10}$  は同一または異なり、水素原子、アルキル基またはアリール基である。) で表される2価の基であり、nは3～8の整数である。]

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

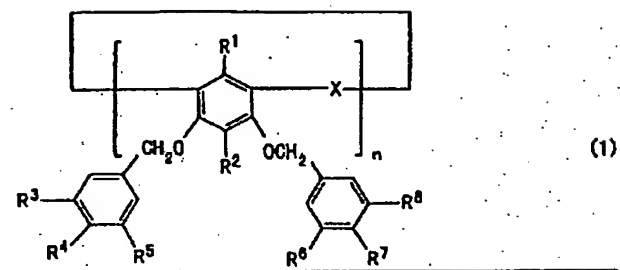
【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【化3】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカル

ボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよく、但し  $R^3 \sim R^8$  の少なくとも1つは水酸基であり；Xは単結合または式：